

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130340

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 F 232/08

C 0 8 F 232/08

220/12

220/12

220/28

220/28

222/06

222/06

G 0 3 F 7/004

5 0 3

G 0 3 F 7/004

5 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数19 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-94644

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月28日

(31) 優先権主張番号

9 6 P 4 5 3 9 6

(32) 優先日

1996年10月11日

(33) 優先権主張国

韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416

(72) 発明者 崔 相 俊

大韓民国京畿道城南市盆唐区九美洞212番

地 ムジゲマウル住公アパート1207棟1303  
號

(72) 発明者 朴 春 根

大韓民国京畿道水原市八達区仁溪洞319-

6番地 韓信アパート106棟505號

(72) 発明者 高 永 範

大韓民国ソウル特別市瑞草區方背3洞1038

番地 大字孝亭アパート105棟1003號

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

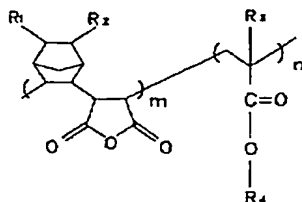
(54) 【発明の名称】 化学増幅型のレジスト組成物

(57) 【要約】

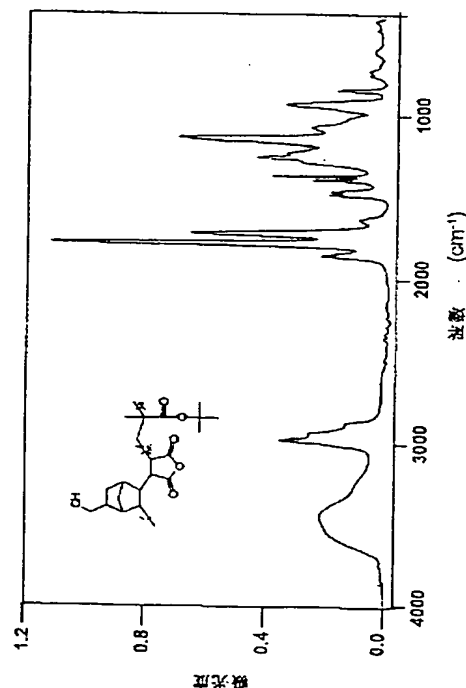
【課題】 フォトリソグラフィ工程に用いられる化学増幅型のレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 化学増幅型のレジストに用いられる次式で表されるターポリマーを提供する：

【化1】



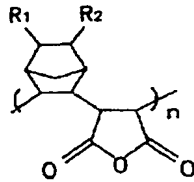
ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素原子、ヒドロキシル又はカルボキシル基を有する  $C_{1-10}$  の脂肪族炭化水素であり、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $\alpha$ -ブチル又はテトラヒドロピラニルであり、 $m$  及び  $n$  は整数であり、 $n/(m+n)$  は 0.1 ~ 0.5 である。前記組成物の重量平均分子量は 3,000 ~ 100,000 であることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学増幅型のレジストに用いられる次式で表されるコポリマー：

【化 1】



ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ水素原子、ヒドロキシル又はカルボキシル基を有する  $C_{10}$  の脂肪族炭化水素であり、 $n$  は整数である。

【請求項 2】 前記組成物の重量平均分子量は 3,000~100,000であることを特徴とする請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 3】  $R_1$  は水素原子、 $R_2$  はヒドロキシル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 4】  $R_1$  は水素原子、 $R_2$  は  $-CH_2OH$  であることを特徴とする請求項 1 に記載のコポリマー。

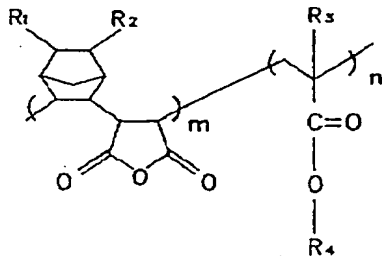
【請求項 5】  $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれヒドロキシル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 6】  $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれカルボキシル基であることを特徴とする請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 7】  $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれカルボン酸無水物であることを特徴とする請求項 1 に記載のコポリマー。

【請求項 8】 化学増幅型のレジストに用いられる次式で表されるターポリマー：

【化 2】



ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  は水素原子、ヒドロキシル又はカルボキシル基を有する  $C_{10}$  の脂肪族炭化水素であり、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $t$ -ブチル又はテトラヒドロピラニルであり、 $m$  及び  $n$  は整数であり、 $n/(m+n)$  は 0.1~0.5 である。

【請求項 9】 前記組成物の重量平均分子量は 3,000~100,000であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 10】  $R_1$  は水素原子、 $R_2$  はヒドロキシル基、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $t$ -ブチル又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 11】  $R_1$  は水素原子、 $R_2$  は  $-CH_2O$ 、 $H$ 、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $t$ -ブチル又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 12】  $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれヒドロキシル基、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $t$ -ブチル又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 13】  $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれカルボキシル基、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $t$ -ブチル又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 14】  $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれカルボン酸無水物、 $R_3$  は水素原子又はメチル、 $R_4$  は  $t$ -ブチル又はテトラヒドロピラニル基であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 15】 前記組成物の重量平均分子量は 5,000~30,000であることを特徴とする請求項 8 に記載のターポリマー。

【請求項 16】 請求項 8 に記載のターポリマーと PAG とを含むレジスト組成物。

【請求項 17】 前記 PAG の含量が前記ターポリマーの重量に基づいて 1~20 重量%であることを特徴とする請求項 16 に記載のレジスト組成物。

【請求項 18】 前記ターポリマーの重量平均分子量は 5,000~20,000であることを特徴とする請求項 16 に記載のレジスト組成物。

【請求項 19】 前記 PAG は、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩及びスルホネートよりなる群から選ばれたいずれか一つであることを特徴とする請求項 16 に記載のレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は化学増幅型のレジスト組成物に関する。

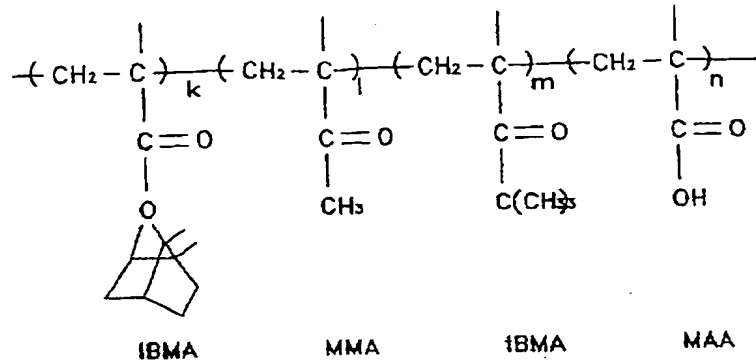
【0002】

【従来の技術】 半導体チップの集積度が増えるにつれて、フォトリソグラフィ工程において、サブクォーターミクロン級の微細パターンの形成が求められる。さらに、1ギガ (Giga) 級以上の素子では、従来の DUV (deep ultraviolet) 248nm の露光源である KrF エキシマーレーザーよりは短い波長を有する ArF エキシマーレーザー 193nm を用いるフォトリソグラフィ技術が導入されるため、新たなレジスト組成物の開発が求められている。

【0003】 一般に、ArF エキシマーレーザー用の化学増幅型のレジスト組成物は次のような要件を満たさなければならない。その要件としては、1) 193nm の波長領域における透明度、2) 優れた熱的特性、すなわち、高いガラス転移温度 ( $T_g$ )、3) 膜質に対する優

れる接着力、4) 乾式食刻に対する優れる耐性、5) 現像時、通常の現像液を利用できるということである。

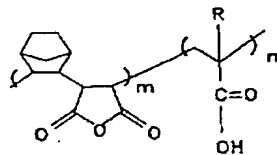
【0004】上述した特性を要求するA r Fエキシマーレーザー用のレジスト組成物の一例としては、下記の式\*



【0006】前記レジスト組成物は食刻に対する耐性及び接着力が非常に弱く、現像時には特殊な現像液を用いなければならないという短所がある。このような問題を解決するため、最近では下記の式のようにポリマーのバックボーン (backbone) が環式構造を有するシクロポリマ

【0007】

【化4】



【0008】しかしながら、このようなシクロポリマーは食刻に対する耐性に関する問題は解決したが、膜質に対する接着力が弱くてレジストでリフティング現象が発生する。また、現像時に各種のレジストに広く用いられる通常の現像液の代わりに、特定の範囲内の濃度を有する特殊な現像液を別途に用意する必要があるため非常にややこしい。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はA r Fエキシマーレーザー波長を用いて露光可能であり、乾式食刻に対する耐性及び膜質に対する接着力が良好であり、通常の現像液により現像可能な化学増幅型のレジスト組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の一特徴によれば、化学増幅型のレジストに用いられる次式で表されるコポリマー (copolymer) を提供する：

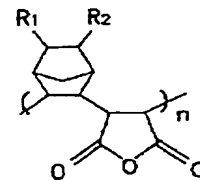
【0011】

【化5】

\*のテトラポリマーであるポリ (IBMA-MMA-tBMA-MAA) が提案された。

【0005】

【化3】

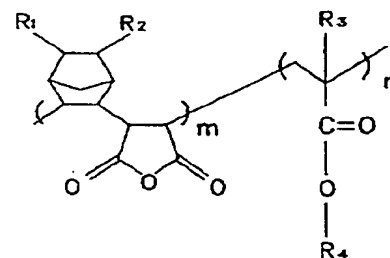


【0012】ここで、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> はそれぞれ水素原子、ヒドロキシル又はカルボキシル基を有するC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪族炭化水素であり、nは整数である。前記組成物の重量平均分子量は3,000~100,000が好ましい。

【0013】本発明の他の特徴によれば、化学増幅型のレジストに用いられる次式で表されるターポリマー (terpolymer) を提供する：

【0014】

【化6】



【0015】ここで、R<sub>1</sub> 及びR<sub>2</sub> は水素原子、ヒドロキシル又はカルボキシル基を有するC<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪族炭化水素であり、R<sub>3</sub> は水素原子又はメチル、R<sub>4</sub> はt-ブチル又はテトラヒドロピラニルであり、m及びnは整数であり、n/(m+n)は0.1~0.5である。前記組成物の重量平均分子量は3,000~100,000であることが好ましい。

【0016】本発明のさらに他の特徴によれば、前記ターポリマーとPAG (Photoacid generator) とを含むレジスト組成物を提供する。

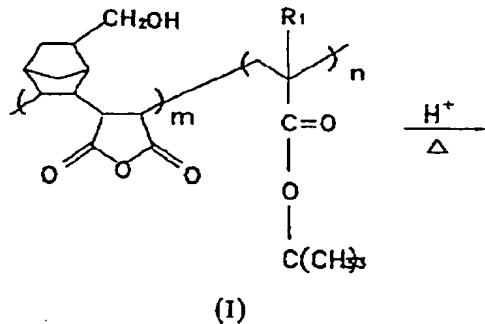
【0017】前記PAGの含量は前記ターポリマーの重

5

量に基づいて1~20重量%であることが好ましい。前記PAGは、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩及びスルホネートよりなる群から選ばれたいずれか一つであることが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、添付図面に基づき本発明の\*



【0021】前記の露光メカニズムから、前記露光工程前の高分子(I)は現像液にほとんど溶解しないが、酸触媒下の露光工程後の高分子(II)は現像液に良好に溶解する。

【0022】次に、本発明の望ましい実施例を添付図面を参照して詳しく説明する。

20

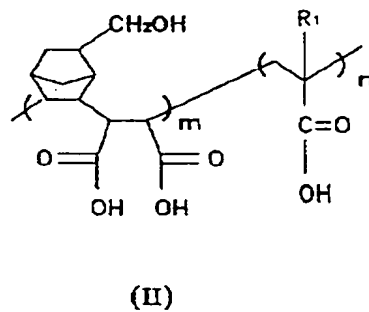
※

\*実施の形態を詳しく説明する。

【0019】下記の式は、本発明の望ましい実施例により提供された高分子の露光メカニズムを示す：

【0020】

【化7】



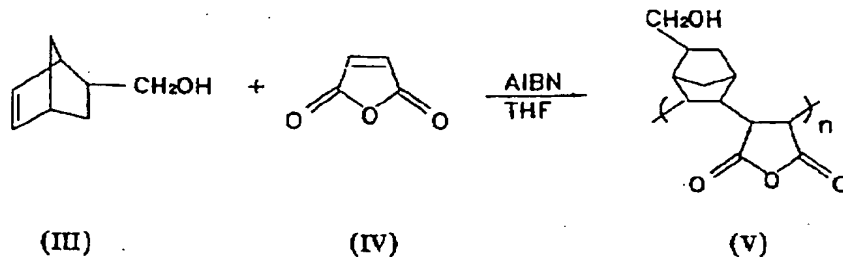
※【0023】〔実施例1〕

コポリマーの合成

本実施例によるコポリマーの合成反応は次式で表される。

【0024】

【化8】



【0025】12.4g (0.1モル)の5-ノルボルネン-2-メタノール(III)と9.8g (0.1モル)の無水マレイン酸(IV)とを1.31g (0.008モル)のAIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)と共に100mlのTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させ、N<sub>2</sub>雰囲気のもとに約24時間、65~70℃の温度を保持しながら重合させた。

【0026】重合済みの反応物をn-ヘキサンで沈殿させた後、沈殿物を約50℃で保持される真空オーブン内で約24時間乾燥させてコポリマー(V)生成物を得た(収率：70%)。この場合、前記生成物の重量平均分子量は4,500であり、分散度(重量平均分子量/数一平均分子量)は2.5であった(分子量はGPC(Ge★

★1 Permeation Chromatography)により測定した)。

【0027】このようにして得られたコポリマー(V)生成物に対するFTIR(Fourier Transform Infrared Radiation)スペクトル分析の結果は次のとおりである。

【0028】FTIR(KBr)：3400cm<sup>-1</sup>(-OH)、1782cm<sup>-1</sup>(C=O)

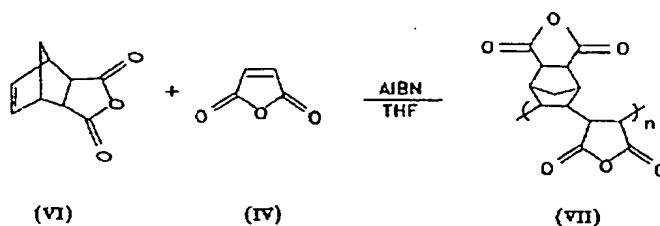
〔実施例2〕

コポリマーの合成

本実施例によるコポリマーの合成反応は次式で表される。

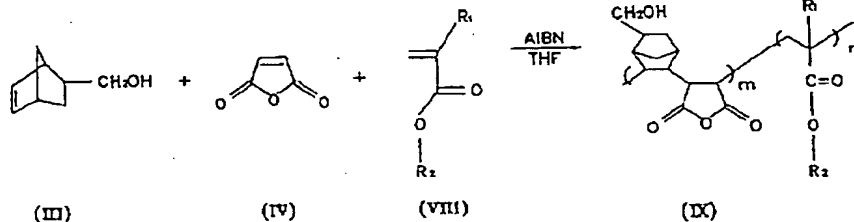
【0029】

【化9】



【0030】16.4g (0.1モル)の5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸(VI)と9.8g (0.1モル)の無水マレイン酸(IV)とを120mlのTHFに溶解させた後、ここに1.31g (0.008モル)のAIBNを加え、N<sub>2</sub>雰囲気下に約24時間、65~70℃の温度で重合させた。

【0031】重合済みの反応物をn-ヘキサンで沈殿させた後、沈殿物を約50℃の温度で保持される真空オーブン内で約24時間乾燥させてコポリマー(VII)生\*



【0034】ここで、R<sub>1</sub>は水素原子又はメチルであり、R<sub>2</sub>はt-ブチル又はテトラヒドロピラニルである。

【0035】(A) R<sub>2</sub>がt-ブチルの場合  
12.4g (0.1モル)の5-ノルボルネン-2-メタノール(III)、9.8g (0.1モル)の無水マレイン酸(IV)及び14g (0.1モル)のt-メタクリル酸ブチルを150mlのTHFに溶解させた後、ここに1.64g (0.01モル)のAIBNを加えた後、約24時間、65~70℃の温度を保持しながら重合させた。

【0036】重合済みの反応物をn-ヘキサンで沈殿させた後、沈殿物を約50℃で保持される真空オーブン内で約24時間乾燥させてターポリマー(IX)生成物を得た(収率:70%)。この場合、前記生成物の重量平均分子量は6000、m:nの比率は1:1(したがってn/(m+n)=0.5)、分散度は2.4、ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は135℃であった。

【0037】図1は上述したように得られるターポリマー(IX)生成物に対するFTIRスペクトル分析の結果を示すグラフであり、その結果は次のとおりである。

【0038】IR(KBr): 3400 cm<sup>-1</sup> (-OH), 1784 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1722 cm<sup>-1</sup> (C=O)

(B) R<sub>2</sub>がテトラヒドロピラニルの場合  
t-メタクリル酸ブチルの代わりに17g (0.1モル)のメタクリル酸テトラヒドロピラニルを用いて前記(A)のような方法でターポリマー(IX)生成物を得られた(収率:70%)。この場合、前記生成物の重量平均分子量は5500であり、分散度は2.3であった。

【0039】このようにして得られたターポリマー(IX)生成物に対するFTIRスペクトル分析の結果は次のとおりである。

\*成物を得た(収率:70%)。この場合、前記生成物の重量平均分子量は5,500であり、分散度は2.4であった。

【0032】[実施例3]

#### ターポリマーの合成

本実施例によるターポリマーの合成反応は次式で表される。

【0033】

【化10】

【0040】IR(KBr): 3400 cm<sup>-1</sup> (-OH), 1784 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1723 cm<sup>-1</sup> (C=O)

20 [実施例4]

#### レジスト組成物の製造

前記の実施例3から得られた1gのターポリマー(IX)を7gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させた後、0.02gのトリフェニルスルホニウムトリフラートを加えて十分に攪拌した。次いで、前記混合物を0.2μmのマクロフィルターを用いて濾過させた後、得られたレジスト組成物をウェーハ上に約0.5μmの厚さでコーティングした。

30 【0041】前記コーティングされたウェーハを約140℃の温度で約90秒間のベーキングを行い、0.45の開口数(NA)を有するKrFエキシマーレーザーを照射して露光した後、約140℃の温度で約90秒間のポストベーキングを行った。その後、約2.38重量%のTMAH(tetramethyl ammonium hydroxide)溶液を用いて約60秒間の現像を行った。

【0042】図2において、(a)及び(b)はこのようにして得られたレジスト組成物に対し、それぞれ31 mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー及び260 nmの波長を有する露光源と、31 mJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー及び200 nmの波長を有する露光源を用いて露光し、その後現像してフォトリソパターンを形成する場合の断面図を示す。図2からわかるように、各々の波長帯域で優れる断面プロファイルが得られる。

40 【0043】図3は、本発明のレジスト組成物に関するUVスペクトルの各波数に対する透過度を測定した結果である。図3において、曲線(l)はPAGを添加しない純粋なレジスト組成物の透過度を、曲線(m)は1 wt %のPAG、すなわちトリフェニルスルホニウムトリフラート(triphenylsulfonium triflate)が添加され

たレジスト組成物の透過度を、曲線(n)は2wt%のPAG(上記と同じ)が添加されたレジスト組成物の透過度を示す。図3の結果からわかるように、波長193nmにおける透過度が、PAGを添加しない純粋なレジスト組成物の場合には65%、1wt%のPAGが添加されたレジスト組成物の場合には53%、2wt%のPAGが添加されたレジスト組成物の場合には43%であると測定された。

#### 【0044】

【発明の効果】本発明の望ましい実施例によるレジスト組成物は乾式食刻に対して優れる耐性を有し、現像時に現像液として通常の方法で用いる現像液、例えば2.38wt%のTMAH現像液を用いることができ、膜質に対しても優れる接着力を提供する。

【0045】上述したように、本発明の望ましい実施例を詳しく説明したが、本発明は前記の実施例に限るものでなく、本発明の技術的な思想の範囲内で当分野の通常の知識を持つ者により様々な変形が可能なのは明らかである。

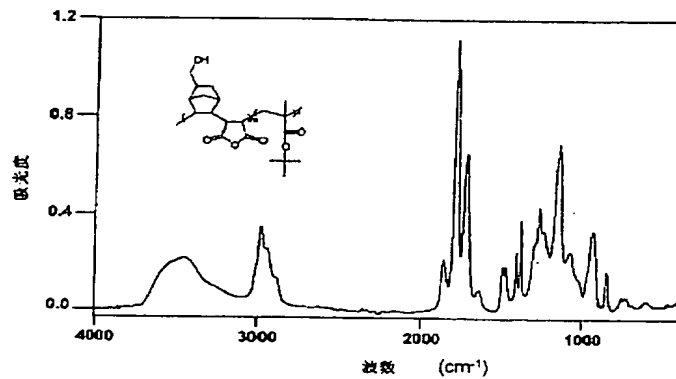
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるターポリマー生成物に対してFTIRスペクトル分析の結果を示すグラフである。

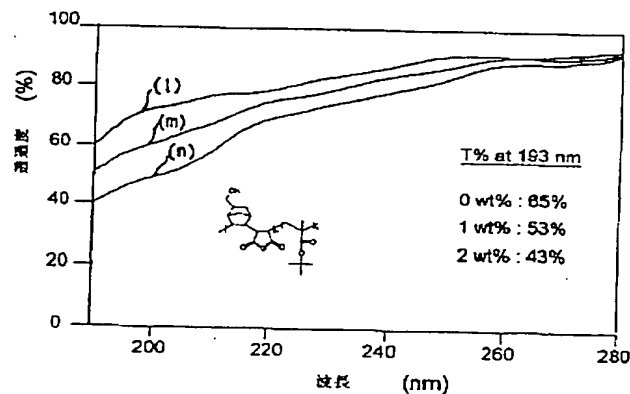
【図2】本発明によるレジスト組成物を用いてフォトリソジストパターンを形成する場合の断面図をSEM写真で示すものである。

【図3】本発明によるレジスト組成物に対してUVスペクトルの各波長による透過度を測定する結果を示すグラフである。

【図1】

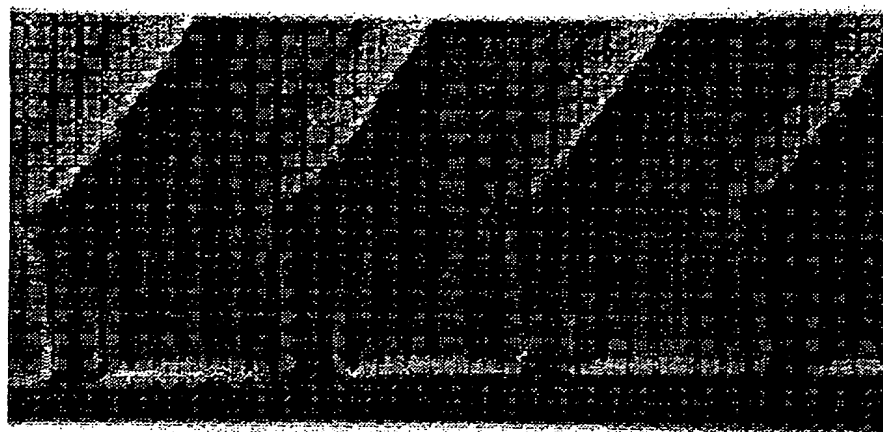


【図3】

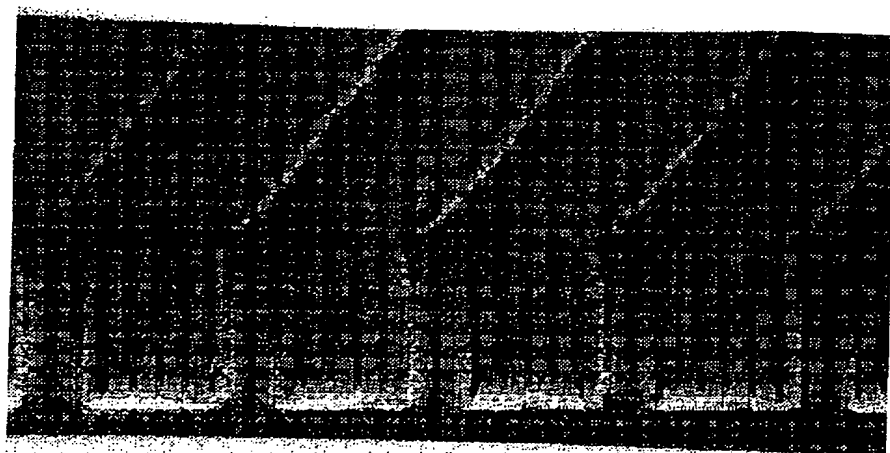


【図2】

(a)

 $31 \text{ mJ/cm}^2, 260 \text{ nm}$ 

(b)

 $31 \text{ mJ/cm}^2, 200 \text{ nm}$ 

図面代用写真

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

G 0 3 F 7/039

6 0 1

H 0 1 L 21/027

// C 0 8 G 61/08

F I

G 0 3 F 7/039

6 0 1

C 0 8 G 61/08

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R